

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-266856

(43)Date of publication of application : 22.09.1992

(51)Int.Cl.

C07C 69/96  
B01J 21/06  
C07C 68/06  
// C07B 61/00

(21)Application number : 03-321505

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 11.11.1991

(72)Inventor : SCHOEN NORBERT  
BUYSCH HANS-JOSEF  
ZIRNGIEBL EBERHARD  
KISCHKEWITZ JUERGEN

(30)Priority

Priority number : 90 4036594 Priority date : 16.11.1990 Priority country : DE

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACID DIESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aromatic carboxylic acid diester by using a catalyst for transesterification which has high selectivity and maintains its activity for a long time.  
CONSTITUTION: A carboxylic acid diester having at least one aromatic ester group is produced from a carboxylic acid diester having at least one aliphatic ester group by transesterification using titanium dioxide as a catalyst having at least 20 m<sup>2</sup>/g surface area by BET method using phenol.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-266856

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 69/96             | Z     | 7306-4H |     |        |
| B 0 1 J 21/06             | X     | 8017-4G |     |        |
| C 0 7 C 68/06             | Z     | 7306-4H |     |        |
| # C 0 7 B 61/00           | 3 0 0 |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数9 (全 7 頁)

|              |                     |          |   |
|--------------|---------------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平3-321505         | (71) 出願人 | 390023607<br>バイエル・アクチエンゲゼルシャフト<br>BAYER AKTIENGESELLS<br>CHAFT<br>ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルクー<br>ゼン1・バイエルベルク (群地なし) |
| (22) 出願日     | 平成3年(1991)11月11日    | (72) 発明者 | ノルベルト・シェーン<br>ドイツ連邦共和国デー4150クレーフェルト<br>ト・ビルヘルムシヨフサリー82  |
| (31) 優先権主張番号 | P 4 0 3 6 5 9 4 . 8 | (72) 発明者 | ハンス・ヨゼフ・ブイシュ<br>ドイツ連邦共和国デー4150クレーフェルト<br>ト・ブランデンブルガーシエトラーセ28  |
| (32) 優先日     | 1990年11月16日         | (74) 代理人 | 弁理士 小田島 平吉  |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ (DE)            |          | 最終頁に続く  |

(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸ジエステルの製造法

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも1個の芳香族エステル基をもつカルボン酸ジエステルを、フェノールを用い、BET法で決定した表面積が少なくとも20m<sup>2</sup>/gの二酸化チタンを触媒として用いたエステル交換反応により、少なくとも1個の脂肪族エステル基を持つカルボン酸ジエステルから製造することができる。

【効果】 本発明により選択性が高く、長時間活性を保持するエステル交換反応のための触媒を得た。

(2)

特開平4-266856

I

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノールを用いた触媒エステル交換反応による、少なくとも1個の脂肪族エステル基を持つカルボン酸ジエステルからの少なくとも1個の芳香族エステル基を持つカルボン酸ジエステルの製造法において、触媒としてBET法で測定した表面積が少なくとも20 m<sup>2</sup>/gの二酸化チタンを、少なくとも1個の脂肪族エステル基を持つ使用カルボン酸ジエステルに対して0.1-200重量%の量で使用することを特徴とする方法。

【請求項2】 請求項1に記載の方法において、使用する触媒が少なくとも50 m<sup>2</sup>/g、好ましくは少なくとも90 m<sup>2</sup>/gの表面積を持つ二酸化チタンであることを特徴とする方法。

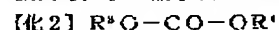
【請求項3】 請求項1及び2に記載の方法において、少なくとも1個の脂肪族エステル基を持つ使用カルボン酸ジエステルに対して1-100、好ましくは2-50重量%の量の触媒を使用することを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1-3に記載の方法において、次式



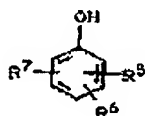
の少なくとも1個の脂肪族エステル基を含むカルボン酸ジエステルを使用し、式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに独立して直鎖又は分枝鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-アルキル、又はC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-シクロアルキルであり、さらにR<sup>1</sup>は置換又は非置換C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-アリールであることができることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項4に記載の方法において、次式



の少なくとも1個の脂肪族エステル基を含むカルボン酸ジエステルを使用し、式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに独立して直鎖又は分枝鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、シクロプロピル、シクロペンチル、又はシクロヘキシルであり、さらにR<sup>3</sup>が置換又は非置換フェニルであることができることを特徴とする方法。

【請求項6】 請求項1に記載の方法において、次式



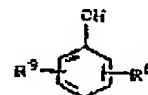
【式中、R<sup>6</sup>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルコキシ、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキル、フェニル、フッ素、塩素、臭素、又はシアノであり；R<sup>7</sup>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルコキシ、フッ素、塩素、臭素であり、R<sup>8</sup>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、又は基

【化4】



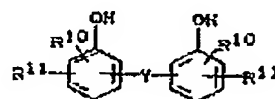
を表し、ここでXは単結合、-CH<sub>2</sub>-, C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-アルキレン、C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-アルキリデン、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-シクロアルキレン、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキリデン、酸素、硫黄、-CO-, -SO-又は-SO<sub>2</sub>-であり、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は共に置換ベンゼン環であることもできる]のフェノールをエステル交換に使用することを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項7に記載の方法において、次式



【式中、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>は互いに独立して水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、又は塩素である】のフェノールを使用することを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項7に記載の方法において、次式



【式中、R<sup>10</sup>及びR<sup>12</sup>は互いに独立して水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルコキシ、C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-シクロアルキル、フッ素、塩素、又は臭素であることができ、Yは単結合、-CH<sub>2</sub>-, -C<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-アルキリデン、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-シクロアルキリデン、硫黄、又は-SO<sub>2</sub>-である】のビスフェノールを使用することを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項1に記載の方法において、反応を50-300℃、好ましくは100-250℃の温度にて行うことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は二酸化チタンを触媒として用いた触媒エステル交換反応による芳香族カルボン酸ジエステルの製造法に関する。

【0002】脂肪族カルボン酸エステル、及びフェノールから出発したエステル交換反応による芳香族、及び脂肪族-芳香族カルボン酸ジエステルの製造は原則的に周知である。この反応は平衡反応であり、平衡の位置がほとんど完全に脂肪族置換カルボン酸エステルに寄っている。従って芳香族カルボン酸エステルとアルコールから脂肪族カルボン酸ジエステルを製造するのは比較的容易であるが、逆反応は非常に活性で選択的な触媒が得られる場合にのみ成功する。

【0003】上記の目的のため、均一に溶解し、反応中に溶液中に均一に行き渡る多数の触媒、例えばA1, T

(3)

特開平4-266856

3

1, U, V, Zn, Fe, 及びSnの金属ハライド、又は超したアシルオキシ、アルコキシ、及びアリールオキシ化合物から成る群より選んだLewis酸触媒 (DE-OS (ドイツ公開明細書) 2, 528, 412及び2, 552, 907)、あるいは式 $-R_2SnO-$ の錯化合物 (DE-OS (ドイツ公開明細書) 3, 445, 552) が周知である。

【0004】従って本発明に従うエステル交換反応において、十分活性であり、選択的効果を有する不均一触媒を見いだすことが望まれていた。そのような不均一、又は固相結合エステル交換触媒は、反応終了後生成物から簡単に分離することができる、又は連続法において有利に使用することができるなどの利点を持つであろう。

【0005】上記のエステル交換反応のための不均一エステル交換反応触媒としてシリコンハライド、及びチタンハライドの結合加水分解により製造したシリコンとチタンの混合酸化物から成る触媒が周知である (JP 54/125, 617 (1979))。しかしこれらの触媒は非選択的に作用しすぎ、かなりの量の脱カルボキシル化生成物、例えばアルキルアリールエーテル、及びジアリールエーテルを形成するという欠点を有する。顔料の用途で主に使用される純粋な二酸化チタンはシリコンとチタンの混合酸化物よりずっと選択的で許容できるが、活性が非常に低い。

【0006】ここで、内部表面積の高い酸化チタンを用いて迅速でしかも選択的なエステル交換反応により所望の結果を得ることができることを見いだした。実際に二酸化炭素は全く脱離せず、多数回の使用後も触媒の活性が保持される。

【0007】従って本発明はフェノールとの触媒エステル交換反応による、少なくとも1個の脂肪酸エステル基を持つカルボン酸ジエステルからの少なくとも1個の芳香族エステル基を持つカルボン酸ジエステルの製造法において、触媒としてBET法で測定した表面積が少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ の二酸化チタンを、少なくとも1個の脂肪酸エステル基を持つ使用カルボン酸ジエステルに対して0.1-200重量%の量で使用することを特徴とする方法に関する。

【0008】種々の結晶修正をした二酸化チタン、例えばアナターゼ、及びルチルなどを使用することができ、アナターゼの使用が好ましい。さらにAl, Zr, Ce, Nb, V, Sb, W及びMoなどの種々の金属の酸化物とアルカリ金属をドーブした二酸化チタンを使用することもできる。使用する二酸化チタンはBET法により測定した表面積が少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは少なくとも $90\text{ m}^2/\text{g}$ である。表面積の上限は $1000\text{ m}^2/\text{g}$ まで、実際はしばしば $500\text{ m}^2/\text{g}$ であることができる。ある分野の用途の場合、固体担体に結合した二酸化チタンの使用が有利であり、望ましい。例えばステンレ

4

ス鋼プレート、ハニカム構造、エキスパンデッドメタル、シーブなど二酸化チタンの選択性、及び内部表面積に不利な影響を与えない担体材料のみを使用することができる。本発明に従い使用する二酸化チタンはチタン含有粗材料から従来の方法、例えば硫酸塩法などにより製造する。

【0009】本発明の二酸化チタン触媒は、少なくとも1個の脂肪酸エステル基を含む使用カルボン酸ジエステルに対して0.1-200重量%、好ましくは1-100重量%、特に好ましくは2-50重量%で使用する。

【0010】本発明による触媒エステル交換反応は1個又は2個の脂肪酸エステル基の1個又は2個の芳香族エステル基への交換を意味すると理解される。これは例えば脂肪酸-芳香族カルボン酸ジエステルとフェノールが反応して異なる2個の芳香族エステル基を持つ純粋な芳香族カルボン酸ジエステルを与える反応であることができる。さらに純粋な脂肪酸カルボン酸ジエステルとフェノールが反応して脂肪酸-芳香族、又は純粋な芳香族カルボン酸ジエステルを与える反応であることもできる。この場合、例えばフェノールの量を制限することにより第1の脂肪酸エステル基を交換し、その後第2の脂肪酸エステル基を必要なら異なるフェノールと交換することができ、この場合異なる芳香族エステル基を持つ2カルボン酸ジエステルを得ることができる。

【0011】上述の場合、より揮発性の高い脂肪酸エステルアルコールを蒸留により反応混合物から除去する。最終的に本発明の触媒エステル交換反応は混合脂肪酸-芳香族カルボン酸ジエステルの不均化反応となり、純粋な芳香族カルボン酸ジエステル、及び純粋な脂肪酸カルボン酸ジエステルを与えることができ、これらも蒸留により分離することができる。

【0012】エステル交換反応に使用するフェノールはビスフェノールであることもできる。

【0013】エステル交換反応にフェノールを使用する場合、少なくとも1個の脂肪酸エステル基を持つ使用カルボン酸ジエステルとフェノールの重量比は広い範囲内で変えることができ、例えば1:99から99:1、好ましくは1:9から9:1である。フェノール、主にジアリールカーボネートが大過剰の場合、及び純粋な脂肪酸カルボン酸ジエステルが大過剰の場合、好ましくは混合脂肪酸-芳香族カルボン酸ジエステルが形成される。ビスフェノール、及び少なくとも2当量のカルボン酸ジエステルを使用した場合、分子の末端にまだ脂肪酸、又は芳香族モノエステル基を含むビスカーボネートが形成される。大体当量のビスフェノール、及びカルボン酸ジエステルを使用した場合、遊離のフェノール性ビスフェノールヒドロキシル基を持つモノカーボネートが第1に含まれる。もっと激しい反応条件下ではそれからオリゴマー、又はポリマー芳香族カーボネートが形成される。置換基の異なるカルボン酸ジエステルは、例えば蒸留な

(4)

特開平4-266856

5

どにより容易に互いに分離することができる。

【0014】本発明に従い使用する少なくとも1個の脂肪族エステル基を持つカルボン酸ジエステルは次式

【0015】

【化7】  $R^1O-CO-OR^2$  (I)

【式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに独立して直鎖又は分枝鎖状  $C_1-C_{12}$ -アルキル、又は  $C_3-C_6$ -シクロアルキルであり、さらに $R^1$ は置換又は非置換  $C_6-C_{12}$ -アリールであることができる】の化合物である。

【0016】次式

【0017】

【化8】  $R^3O-CO-OR^4$ 

【式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は互いに独立して直鎖又は分枝鎖状  $C_1-C_6$ -アルキル、シクロプロピル、シクロペンチル、又はシクロヘキシルであり、さらに $R^3$ が置換又は非置換フェニルであることができる】のカルボン酸ジエステルの使用が好ましい。

【0018】直鎖、又は分枝鎖状  $C_1-C_{12}$ -アルキルの例は：メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、異性体ペンチル、ヘキシル、オクチル（中でも2-エチルヘキシル）、デシル、及びドデシルであり、 $C_1-C_6$ -アルキルが好ましく、 $C_1-C_4$ -アルキルが特に好ましい。

【0019】 $C_3-C_6$ -シクロアルキルの例はシクロプロピル、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、又はシクロオクチルであり、シクロプロピル、シクロペンチル、又はシクロヘキシルが好ましい。

【0020】 $C_6-C_{12}$ -アリールの例はフェニル、ピフェニル、又はナフチルであり、フェニルが好ましい。30  $C_6-C_{12}$ -アリールの置換の場合、 $C_1-C_4$ -アルキル、 $C_1-C_4$ -アルコキシ、シアノ、フッ素、塩素、臭素、臭素（塩素が好ましいハロゲンである）から成る群より選んだ1個又は2個の置換基が適している。

【0021】2個の脂肪族エステル基を含む重要な使用ジエステルの例は：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジオクチルカーボネートであり、ジメチル、及びジエチルカーボネートが好ましい。

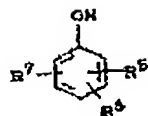
【0022】使用する重要な脂肪族-芳香族カルボン酸ジエステルの例は：メチル フェニル カーボネート、エチル フェニル カーボネート、ブチルフェニルカーボネート、メチル クレシル カーボネート、及びその同族体である。

【0023】フェノールを用いてエステル交換反応を行う場合、次式

【0024】

【化9】

6



(II)

【0025】【式中、 $R^1$ は水素、 $C_1-C_4$ -アルキル、 $C_2-C_5$ -アルケニル、 $C_1-C_4$ -アルコキシ、 $C_3-C_6$ -シクロアルキル、フェニル、フッ素、塩素、臭素、又はシアノであり； $R^2$ は水素、 $C_1-C_4$ -アルキル、 $C_2-C_4$ -アルケニル、 $C_1-C_4$ -アルコキシ、フッ素、塩素、臭素であり、 $R^3$ は水素、 $C_1-C_4$ -アルキル、又は基

【0026】

【化10】



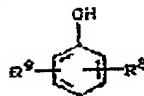
【0027】を表し、ここでXは単結合、 $-CH_2-$ 、 $C_2-C_5$ -アルキレン、 $C_2-C_5$ -アルキリデン、 $C_3-C_6$ -シクロアルキレン、 $C_3-C_6$ -シクロアルキリデン、酸素、硫黄、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ であり、 $R^5$ 及び $R^6$ は共に融合ベンゼン環であることもできる】の化合物のひとつを使用する。

【0028】アルキレン基は2個の異なるC原子を経て、例えば1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 1, 5-, 2, 3-, 又は2, 4-結合により芳香環に結合し；アルキリデン基は同一のC原子を経て、例えば1, 1-, 2, 2-又は3, 3-結合により芳香環に結合する。シクロアルキレン、及びシクロアルキリデンは1-3個のメチル又はエチルにより置換されていることができる。

【0029】好ましい方法でエステル交換反応に使用するモノフェノールは次式

【0030】

【化11】



(IV)

【0031】【式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は互いに独立して水素、 $C_1-C_4$ -アルキル、又は  $C_3-C_6$ -シクロアルキル、フェニル、又は塩素である】の化合物である。

【0032】フェノールの例は：非置換フェノール、o-, m-, 又はp-クレゾール、o-, m-, 又はp-クロロフェノール、o-, m-, 又はp-エチルフェノール、o-, m-, 又はp-プロピルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、及び3, 4-ジメチルフェノールである。

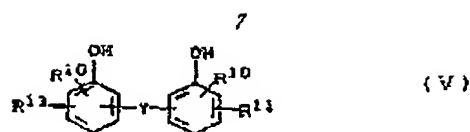
【0033】好ましいビスフェノールは次式

【0034】

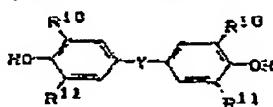
【化12】

(5)

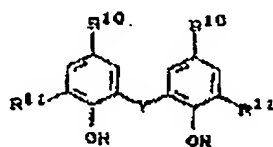
特開平4-266856



【0035】 [式中、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は互いに独立して水素、 $C_1-C_4$ -アルキル、 $C_2-C_6$ -アルケニル、 $C_1-C_6$ -アルコキシ、 $C_1-C_6$ -シクロアルキル、フッ素、塩素、又は臭素であり、 $Y$ は単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C_2-H_5-$ -アルキリデン、 $C_1-C_6$ -シクロアルキル



(VI)



(VII)

【0039】 [式中、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $Y$ は上記と同義である] の化合物である。

【0040】 ビスフェノールの例は：2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (=ビスフェノール A)、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2'-及び4, 4'-ジヒドロキシービフェニル、ビス (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3-tert.-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) メタンである。これらの中でビスフェノールAが特に重要である。

【0041】 本発明に従って得られる少なくとも1個の芳香族エステル基を持つカルボン酸ジエステルは次式

【0042】

【化14】



【式中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は互いに独立して上記の方法で置換されていることができる置換又は非置換 $C_1-C_{12}$ -アリールであり、さらに $R^{12}$ は直鎖又は分枝鎖状 $C_1-C_{12}$ -アルキル、又は $C_2-C_6$ -シクロアルキルであることができる] の化合物である。

【0043】 本発明の方法は50-300℃、好ましくは100-250℃の温度で行う。圧力は原則的に重要ではなく、0.1-50バール、好ましくは1-20バ

8

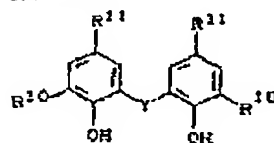
\*リデン、硫黄、又は $-SO_2-$ である] のビスフェノールである。

【0036】 特に好ましい方法でエステル交換反応に使用するビスフェノールはX、又はYとヒドロキシル基が互いにo, o', p, p', 又はo, p' 位であるビスフェノールである。

【0037】 特別に好ましいビスフェノールは次式

【0038】

【化18】



(VII)

ール、特に好ましくは1-15バールの広い範囲で変えることができる。

【0044】 本発明に従い、反応は溶媒を用いずに、例えば反応させる物質の熔融状態で行うことができる。しかし同様に反応に関して不活性な溶媒中で行うこともできる。そのような不活性溶媒を用いる方法は、例えばエステル交換反応により生成するアルコールがそのような溶媒により反応混合物からより容易に除去できる場合に望ましいであろう。本発明に従い適した溶媒の例は：芳香族 (ハロゲン化) 炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリメチルベンゼン、ビフェニル、及び (シクロ) 脂肪族炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、デカリン、リグロイン、石油エーテル、ならびに脂肪族及び芳香族ニトリル類及びケトン類、例えばアセトン、アセトニトリル、アセチルベンゼン、ベンゾニトリルなどである。

【0045】 適当なカラムを備えた装置中でエステル交換混合物を所望の反応温度にし、脱離した脂肪族アルコールをカラムヘッドで蒸留することから成る方法が可能である。脂肪族-芳香族カルボン酸ジエステルから完全な芳香族カルボン酸ジエステル、及び完全な脂肪族カルボン酸ジエステルが形成される不均化の場合、一般的に揮発性のより高い完全な脂肪族カルボン酸ジエステルがカラムヘッドで蒸留される。不活性溶媒又はガス流を用いて上記の方法で、より揮発性の高い物質を分離することができる。さらに最初に出発材料の片方、又は同方

50

(6)

特開平4-266856

9

物、又は溶液中に残りを置り込むこともできる。

【0046】ジアルキルカーボネートを使用する場合、脱脂したアルコールはいくらかのジアルキルカーボネートと共に反応器から蒸留し、反応器の外でアルコールとジアルキルカーボネートを分離し、ジアルキルカーボネートを反応に再循環させることもできる。この分離は蒸留又は他の分離法、例えばモレキュラーシーブ上への吸着により行うことができる。

【0047】不均一二酸化チタン触媒はエステル交換反応の終了後、例えば蒸留又は遠心により分離することができ、例えばオリゴマー、又はポリマー生成物を与える反応において別に不活性希釈剤を使用することができる。同様に不揮発性の触媒から形成した生成物を直接蒸留することもできる。不均一チタン触媒は、ボール、リングなどの固定床における連続エステル交換法において使用することもでき、その場合もちろん触媒を特に分離する必要はない。

【0048】

【実施例】使用触媒：

触媒 I : PK 5585 (BAYER AG ; アナターゼ 20  
修正の微粉砕二酸化チタン粉末で、BET 表面積が  $270-330 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、比重が  $3.2 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ ) (本発明による)

触媒 II : PK 5585-1 (BAYER AG ; アナターゼ修正の微粉砕二酸化チタン粉末であり、BET 表面積が  $90-110 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、比重が  $3.8 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ ) (本発明による)

触媒 III : アナターゼ修正の二酸化チタン顔料で、BET 表面積が  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  (比較のため)

触媒 IV : ルチル修正の二酸化チタン顔料で、BET 表面積が  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  (比較のため) 30

実施例 1-8

10

一般的実験法：

研究するべき触媒の触媒効率を同一条件下で決定するため、多口底付きフラスコ、抽出ヘッド (抽出円筒濾紙を挿入した管)、及び逆流冷却器から成るジャケット付きソックスレー抽出器を使用した。各場合に 0.25 モルのジアルキルカーボネート、及び 0.6 モルのフェノールの混合物を底付きフラスコ中で加熱して煮沸し、揮発性の高いジアルキルカーボネート成分を抽出ヘッド中に蒸留し、それぞれ孔径が 4 Å のモレキュラーシーブゼオライト A (Bayer AG からの Bayllith TE 144) 10 g を充填した抽出円筒濾紙を通して平均に流した。反応温度は  $160^\circ\text{C}$  に達した。底付きフラスコに研究中の触媒 (それぞれ 5 g) を加えることにより反応を開始し ( $t=0$ )、生成したアルコールをジアルキルカーボネートを用いて反応混合物から移し、モレキュラーシーブに永久結合させた。反応時間の関数としての生成物形成をガスクロマトグラフィー (GC) 分析により測定し、それぞれの反応速度を決定した。

【0049】各エステル交換反応実験の終了後、遠心により触媒を液体反応生成物から分離し、数回ジクロロメタンで洗浄し、真空中で乾燥し、他の実験に使用した。

【0050】実験 1-8 の結果は、標準のアナターゼ、及びルチル触媒 III 及び IV と比較して本発明の二酸化チタン触媒の非常に高活性を明らかに示している。JP 54/125,617 と対照的に副生成物は見られなかった。特に本発明の触媒は長時間、及び繰り返し使用後もその活性を高度に保持しており、一方標準のアナターゼ、及びルチル型 III 及び IV は短時間の後、例えば 1 回又は 2 回の再使用後に完全に不活性化する。

【0051】

【表 1】

(7)

特開平4-266856

12

11

表1

| 実施例      | 触媒  | 再使用 | 使用ジアルキル<br>カーボネート <sup>a)</sup> | t<br>(h) | 生成物製造 <sup>b)</sup><br>面積% (GC) における重量% |        |
|----------|-----|-----|---------------------------------|----------|---|--------|
|          |     |     |                                 |          | DEC                                     | DC     |
| 1<br>本発明 | I   | 新   | DEC                             | 4        | 9.0EPC                                  | 1.2DC  |
|          |     | 1x  | "                               | 4        | 7.0"                                    | 0.8"   |
|          |     | 2x  | "                               | 4        | 6.5"                                    | 0.8"   |
|          |     | 4x  | "                               | 4        | 6.5"                                    | 0.7"   |
| 2<br>本発明 | II  | 新   | DEC                             | 4        | 4.0EPC                                  | 0.5DC  |
|          |     | 1x  | "                               | 4        | 3.0"                                    | 0.4"   |
|          |     | 2x  | "                               | 4        | 2.8"                                    | 0.4"   |
|          |     | 4x  | "                               | 4        | 2.8"                                    | 0.4"   |
| 3<br>比較  | III | 新   | DEC                             | 4        | 1.8EPC                                  | 0.05DC |
| 4<br>比較  | IV  | 2x  | DEC                             | 4        | 0.6EPC                                  | 0.04DC |
|          |     | 新   | DEC                             | 4        | 0.1"                                    | -      |
| 5<br>本発明 | I   | 2x  | DMC                             | 1        | 2.0MPC                                  | -      |
| 6<br>本発明 | II  | 新   | DMC                             | 4        | 11.8"                                   | 5.2DC  |
|          |     | "   | DMC                             | 2        | 1.0MPC                                  | -      |
| 7<br>比較  | III | 新   | DMC                             | 4        | 3.0"                                    | -      |
|          |     | "   | DMC                             | 2        | 0.4MPC                                  | -      |
| 8<br>比較  | IV  | 新   | DMC                             | 4        | 1.3"                                    | -      |
|          |     | "   | DMC                             | 2        | 0.1MPC                                  | -      |
| 比較       |     | 新   | DMC                             | 4        | 0.3"                                    | -      |
|          |     | "   | DMC                             | 2        | 0.3"                                    | -      |

a) DEC=ジエチルカーボネート、DMC=ジメチルカーボネート、MPC=メチルフェニルカーボネート  
b) DC=ジフェニルカーボネート、EPC=エチルフェニルカーボネート、MPC=メチルフェニルカーボネート

フロントページの続き

(72)発明者 エベルハルト・ツイルンギーブル  
ドイツ連邦共和国デ-5060ケルン80・ロッ  
ゼンドルフシュトラセ65

(72)発明者 ユルゲン・キシユケビツツ  
ドイツ連邦共和国デ-4093ラティンゲン  
6・ホーゲルサングベーク38